ÜBER DIE

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

EINES GLIMMERSCHIEFERS

VOM

MONTE ROSA UND DER RAPILLI VOM KÖHLERBERGE

BEI FREUDENTHAL IN SCHLESIEN.

VON

KARL ZULKOWSKY,
TECHNISCHEM CHEMIKER.

(Aus dem XXXIV Bande, S. 37, des Jahrganges 1859 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissenschaften besonders abgedruckt.)

WIEN.
AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN, BUCHHANDLER DER KAIS. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1859.

ÜBER DIE

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

EINES GLIMMERSCHIEFERS

VOM

MONTE ROSA UND DER RAPILLI VOM KÖHLERBERGE

BEI FREUDENTHAL IN SCHLESIEN.

VON

KARL ZULKOWSKY,

TECHNISCHEM CHEMIKER.

(Aus dem XXXIV. Bande, S. 37, des Jahrganges 1859 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissenschaften besonders abgedruckt.)

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN, BUCHHÄNDLER DER KAIS. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1859.

Über die chemische Zusammensetzung eines Glimmerschiefers vom Monte Rosa und der Rapilli vom Köhlerberge bei Freudenthal in Schlesien.

Von **Karl Zulkowsky,**
technischem Chemiker.

(Vorgelegt von dem w. M. Herrn Prof. Schrötter.)

a) Analyse des Glimmerschiefers vom Monte Rosa.

Die Untersuchung dieses sehr quarzreichen Glimmerschiefers, von welchem Professor A. Bauer von einer Excursion an den Monte Rosa mitgebracht hatte, schien mir einiges Interesse darzubieten, da zu erwarten war, dass derselbe wegen der Nähe zahlreicher, meist von Quarz als Gangart begleiteter Erzgänge, Spuren verschiedener Metallverbindungen enthalten werde. Die Glimmerschieferlager treten zwischen dem Gneisse, der die centrale Masse des Monte Rosa bildet, und vom grauen und grünen Schiefer, so wie vom Serpentin umschlossen wird, an verschiedenen Punkten auf, und zwar in grösster Entwickelung auf dem hohen, die einzelnen Kuppen des Monte Rosa verbindenden Kamme, welcher in einer Mächtigkeit von 750 bis 1200 Fuss [1]) ausschliesslich von Glimmerschiefer zusammengesetzt wird.

Die Erzgänge, deren Existenz schon seit geraumer Zeit bekannt ist, sind in der Umgebung des Monte Rosa sehr häufig, und wurden daselbst mannigfach ausgebeutet [2]). Vorzugsweise enthalten diese Gänge goldführenden Schwefelkies, silberhaltigen Bleiglanz, Kupferkies und Antimonglanz. Meistens ist Quarz das Ganggestein dieser Erze, und nur zuweilen, wie bei der Vincenthütte, am Hochlicht u. s. w. geht der Quarz in graues mit weissen Glimmerblättchen und grauen Strahlsteinnadeln dicht verwachsenes Quarzgestein über [3]).

[1]) Schlagintweit, Untersuchungen p. 151.
[2]) Saussure, Voyage dans les Alpes 4, p. 342—386.
[3]) Schlagintweit a. a. O. p. 155.

Gang der qualitativen Analyse.

Der auf das feinste gepulverte Glimmerschiefer mit concentrirter Salzsäure mehrere Tage digerirt, gab nur sehr wenig Lösliches. Von flockig ausgeschiedener Kieselsäure war nichts zu bemerken. Es wurde daher das Mineral mittelst Flusssäure aufgeschlossen, die hiebei entstandenen Kieselfluormetalle mit Schwefelsäure zersetzt und in schwefelsaure Salze umgewandelt.

Nachdem durch die salzsaure Lösung der bis zur Trockenheit abgedampften Masse Schwefelwasserstoffgas durch etwa sechs Stunden geleitet wurde, bemerkte man nebst einer Ausscheidung von Schwefel auch eine geringe Menge eines rothen Niederschlages, der sich später als Antimonsulfür erwies. Durch Digestion desselben mit Schwefelammonium und nachherigem Abfiltriren zeigte sich auf dem Filter ein schwacher Hauch eines dunklen Körpers, dessen Natur aber der geringen Menge wegen, nicht zu ermitteln war; selbst bei einer Menge von 4 Grammen dieses Minerales konnte ich zu keinem befriedigenden Resultate gelangen.

Die weitere Untersuchung ergab dann ausser den schon angeführten Körpern noch Eisenoxyd, Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia, Kali und Natron. Da aber die Glimmer auch Fluor enthalten, so nahm ich die Bestimmung desselben ebenfalls, und zwar auf folgende Weise vor: Das Mineral wurde zuerst mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die geschmolzene Masse mit Wasser durch längere Zeit hindurch gekocht. Nachdem das Gelöste durch Filtration getrennt wurde, musste die Kieselsäure im Filtrat durch kohlensaures Ammoniumoxyd entfernt werden. Der Überschuss des kohlensauren Ammoniumoxydes wurde durch Essigsäure beinahe neutralisirt, und das Fluor aus der Lösung mittelst Chlorcalcium gefällt.

Der fluorhaltige Niederschlag, welcher wohl zum grössten Theil aus kohlensaurem Kalk bestand, wurde dann auf gewöhnliche Weise durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure auf Fluor geprüft.

Nach längerer Einwirkung wurde das Wachs vom Uhrglase sorgfältig entfernt, doch konnte man weder mit freiem Auge, noch durch die Loupe irgend eine Ätzung bemerken. Bei jedesmaligem Anhauchen des Glases erschienen aber immer die geätzten Schriftzüge, und somit wäre auch die Gegenwart des Fluors bewiesen.

Ergebnisse der quantitativen Analyse.

Bestimmung des Wassers.

Diese war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da einerseits wegen des Gehaltes an Fluor der Wassergehalt zu gross, andererseits aber zu klein ausfallen konnte, weil das fein gepulverte Mineral in der Hitze Sauerstoff aufnimmt, indem das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeht. Ich habe daher das in einer vertical gestellten Eprouvette befindliche und mit sechs Theilen Bleioxyd versetzte Mineral in einem Strom von wohl getrockneter Kohlensäure in einem Luftbade bis 110 Grad C. erhitzt.

Die Menge der angewandten Substanz betrug 1·552 Grm. und der Gewichtsverlust 0·007 Grm. Dies gibt 0·451 Procent Wasser.

Bei einer Temperatur von 200 Grad C. betrug der nachherige Gewichtsverlust 0·012 Grm. und entspricht einer Wassermenge von 0·773 Procent.

Bestimmung der Kieselsäure.

1·229 Substanz wurden mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen. Die Kieselsäure, nachdem sie in die unlösliche Modification übergeführt, dann auf das sorgfältigste ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde, wog 1·0125 Grm. nach Abzug der Filterasche, d. i. 82·384 Procent Kieselsäure.

Bestimmung des Antimons.

2·345 Grm. des Minerales wurden durch Flusssäure zersetzt; 0·015 Grm. waren der Zersetzung entgangen, der gelöste Theil beträgt also 2·33 Grm.

Die Trennung des Antimons von den übrigen Körpern geschah durch Schwefelwasserstoff, unter den nöthigen Vorsichten, um jede Abscheidung von Schwefel zu verhindern, und das hiedurch gefällte Antimonsulfür wurde auch als solches gewogen. Die Menge des Niederschlages, welcher bei 100 Grad C. getrocknet wurde, betrug nach Abzug des Filters 0·0045 Grm., und entspricht somit 0·193 Procent Antimonsulfür.

Bestimmung der Thonerde.

Die Trennung der Thonerde von dem Eisenoxyd geschah durch reine Kalilauge. Das Gewicht derselben betrug nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0·276 Grm. oder 11·845 Procent.

Bestimmung des Eisens.

Die Bestimmung der relativen Menge des Eisenoxydes und Eisenoxyduls ist leider nicht möglich gewesen, weil der Glimmerschiefer durch Salzsäure nur sehr wenig angegriffen wird. Es scheint indess sehr wahrscheinlich zu sein, dass das Eisenoxydul darin in überwiegender Menge enthalten ist, weil die stark grüne Farbe des Minerals und die geringe Färbung der salzsauren Lösung desselben auf einen grösseren Gehalt des Oxyduls hindeutet.

Das Eisen, als Oxyd gefällt, wurde daher als Oxydul in Rechnung gebracht, und das Gewicht des ersteren betrug nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0·059 Grm.; diese entsprechen aber 2·279 Procent Eisenoxydul.

Bestimmung der Magnesia.

Ihre Trennung von den Alkalien geschah durch phosphorsaures Ammoniak.

Das Gewicht des Niederschlages betrug nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0·65 Grm. und entspricht 0·996 Procent Magnesia.

Indirecte Bestimmung der Alkalien.

Das überschüssig zugesetzte phosphorsaure Ammoniumoxyd musste mit essigsaurem Bleioxyd und der Überschuss des letzteren mit kohlensaurem Ammoniumoxyd entfernt werden. Nach Verflüchtigung aller Ammoniaksalze durch starkes Erhitzen wurde der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, und deren Überschuss durch's Glühen verjagt.

Das Gewicht des Rückstandes, aus schwefelsauren Alkalien bestehend, betrug 0·056 Grm.

Nachdem endlich die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt wurde, ergab sich das Gewicht des schwefelsauren Baryts gleich 0·081 Grm., somit beträgt das Gewicht der gebundenen Schwefelsäure 0·0278 Grm.

Bedeutet M das Gewicht des schwefelsauren Kali's, und N das des schwefelsauren Natrons; ist ferner b das Gewicht der gebundenen Schwefelsäure, und $a = M + N$, so ergibt sich durch Substitution in die bekannte Formel der Werth für

$$N = \frac{6191{\cdot}2\, b - 2840\, a}{648} = 0{\cdot}0203$$

und für

$$M = a - N = 0{\cdot}0357.$$

Durch weitere Rechnung ergibt sich das Gewicht des Natrons gleich 0·00885 Grm., welches 0·379 Procent, und das Gewicht des Kali's gleich 0·0193 Grm., welches 0·83 Procent entspricht.

Der Glimmerschiefer besteht demnach aus:

0·773	Procent	Wasser,
82·384	„	Kieselsäure,
0·193	„	Antimonsulfür,
11·845	„	Thonerde,
2·279	„	Eisenoxydul,
0·996	„	Magnesia,
0·379	„	Natron,
0·830	„	Kali,
99·679		
0·321	„	Verlust nebst Spuren von Fluor.
100·000		

Der hohe Gehalt an Magnesia im Vergleich zu den der Alkalien macht es sehr wahrscheinlich, dass ausser dem hemi-prismatischen auch der rhomboëdrische Glimmer in dem Minerale vorkommt. Da aber die Menge der Alkalien dem Magnesiagehalt so ziemlich äquivalent und das Eisenoxydul gewiss in beiden Species vorhanden ist, so ist die relative Menge des ersteren bedeutend grösser, weil er einen zwölfmal grösseren Thonerde- und einen sechsmal grösseren Kieselsäuregehalt als der letztere in Anspruch nimmt.

b) Analyse der Rapilli vom Köhlerberge.

Herr L. H. Jeitteles, der sich mit der Untersuchung der geologischen Beschaffenheit des Köhlerberges bei Freudenthal beschäftigt hatte [1]), übergab mir die daselbst in grosser Menge vorkommenden Rapilli. Der ganze Berg besteht aus Lava, vulcanischen Bomben und klafterhohen Schichten dieser Rapilli. Die Grösse der letzteren übersteigt selten ⅓ Zoll.

[1]) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 1858, IX. Jahrgang.

Die Bomben, welche sehr reich an Olivin sind, wechseln von der Grösse einer Faust bis zu der eines Kopfes und den Durchmesser von einer und mehreren Klaftern.

Der weit ausgedehnte Bergrücken ist mit Getreide bebaut, und die Ackererde dieses, wie der unweit davon gelegenen Vulcane ist intensiv roth gefärbt. Diese Felder, welche dort „Köhleräcker“ genannt werden, sind durch eine grosse Fruchtbarkeit ausgezeichnet, die sich vielleicht aus dem chemischen Bestande dieser vulcänischen Gesteine erklären liesse.

Die poröse Beschaffenheit derselben, welche vom Wasser und der Kohlensäure leicht durchdrungen werden können, die geringe Cohäsion der Kieselsäure, sind schon an und für sich die Ursachen einer raschen Verwitterung, insbesondere, wenn dem Boden gewisse Salze eigen sind, wodurch ein Austausch der Basen herbeigeführt wird. Ähnliche salinische Einwirkungen beobachtet man auch bei eruptiven Producten, welche mit dem Meerwasser in Berührung stehen, und die bei einer bestimmten chemischen Zusammensetzung rasch zu Grunde gehen, indem ein grosser Theil in Lösung übergeführt wird.

Die Wirkungen einer solchen durchgreifenden Zersetzung liegen klar vor Augen, und ich halte es desshalb für überflüssig dieselben einer weiteren Erörterung zu unterziehen.

Mit der Loupe betrachtet, zeigen diese Rapilli eine ziemliche Homogenität der Masse, mit Ausnahme äusserst kleiner Kryställchen, welche farblos sind und — so viel ich ermitteln konnte — eine bedeutende Härte besitzen.

Die Masse der Rapilli löst sich, zuvor auf das feinste gepulvert, in Salzsäure ziemlich leicht, wobei Kieselsäure in weissen Flocken ausgeschieden wird.

Die Zersetzung mit Salzsäure gelang mir niemals ganz vollständig, obwohl der Rückstand, wie ich mich später überzeugte, die nämliche Zusammensetzung wie das Ganze besitzt. Es ist somit anzunehmen, dass ein ungleichförmiges Pulvern, bedingt durch die grosse Härte des Minerales, die Ursache gewesen ist, dass die gröberen Theile der Zersetzung entgangen sind.

Der qualitativen Analyse zufolge, welche auf die gewöhnliche Weise ausgeführt wurde, bestehen die Rapilli aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kalk, Magnesia, nebst den Spuren von Phosphorsäure, Kobalt und Kali.

Die Gegenwart des Nickel- und des Kobaltoxyduls hat mich überrascht, weil dieselben der Erfahrung gemäss nur äusserst selten als Bestandtheile eruptiver Gesteine vorkommen.

Ich glaube daher eben die Art, wie ich verfuhr, um diese beiden Bestandtheile nachzuweisen, Rechenschaft geben zu müssen.

Nachdem ich den Niederschlag, welchen ich mittelst Schwefelammonium erhielt, mit Salzsäure behandelte, blieb ein schwarzer Körper ungelöst zurück, den ich zuerst mit der Boraxperle in der Löthrohrflamme untersuchte. Dieselbe war anfangs ganz farblos, und ich musste die ganze Menge des ungelösten Niederschlages anwenden, um eine schwach blaue Färbung der Perle deutlich wahrnehmen zu können. Das Filtrat, welches die alkalischen Erden und das überschüssige Schwefelammonium enthielt, war ziemlich braun gefärbt, und enthielt vielleicht das meiste Nickel gelöst. Um die relative Menge dieser Körper besser beurtheilen zu können, wurde eine grössere Menge der Rapilli's zur Untersuchung genommen. In diesem Falle wurde das Nickel von dem Kobalt mit salpetrigsaurem Kali getrennt. Erst nach längerer Zeit setzten sich kleine krystallinische Flocken von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali ab, deren Menge aber zu gering war, um an die quantitative Bestimmung des Kobalts denken zu können.

Ob das Nickel als Oxydul in den Rapilli's enthalten ist, lässt sich wegen der geringen Menge desselben — wodurch die Unsicherheit in der Ausmittlung des elektro-negativen Bestandtheiles ungemein vermehrt wird — nicht entscheiden. Als Schwefelverbindung angenommen, hätte aus einer Königswasserauflösung der Schwefel als Schwefelsäure sich nachweisen lassen müssen, was jedoch nicht der Fall war. Ich glaubte desshalb das Nickel als Oxydul in Rechnung bringen zu müssen.

Ergebnisse der quantitativen Analyse.

Bestimmung des Wassers.

1·82 Grm. der Substanz wogen nach längerem Erhitzen bei einer Temperatur von 110 Grad C. 1·787 Grm. Der Verlust von 0·043 Grm. entspricht nun 1·813 Procent Wasser [1]).

[1]) Durch Glühen wurde keine weitere Gewichtsabnahme bemerkt.

Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde.

Die Trennung des Eisenoxydes von der Thonerde geschah mittelst reiner Kalilauge. Das getrennte Eisenoxyd, welches nochmals in Salzsäure gelöst mittelst Ammoniak gefällt wurde, wog nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0·2484 Grm., und diese entsprechen 13·648 Procent. Die Thonerde wog nach dem Glühen, und nach Abzug der Filterasche 0·2084 Grm., welche 11·45 Procent derselben entspricht.

Bestimmung des Nickeloxyduls.

Dasselbe wurde von dem Eisenoxyd mittelst Ammoniak getrennt, und aus der ammoniakalischen durch Zusatz von Essigsäure in geringem Überschuss sauer gemachten Lösung mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Das Gewicht des aus dem Schwefelnickel erhaltenen Nickeloxyduls betrug nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0·0018 Grm. und entspricht somit 0·099 Procent.

Bestimmung des Kalkes.

Derselbe wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und als kohlensaurer Kalk gewogen. Sein Gewicht betrug 0·141 Grm., welches 4·338 Procent desselben entspricht.

Bestimmung der Magnesia.

Die Magnesia wurde als $2\,MgO, H_4NO, PO_5$ gefällt, und der durch Glühen in $2\,MgO, PO_5$ übergeführte Niederschlag ergab nach Abzug der Filterasche ein Gewicht von 0·745 Grm., welches 14·751 Procent derselben entspricht.

Bestimmung der Kieselsäure und des Rückstandes.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, aus unzersetztem Gestein und ausgeschiedener Kieselsäure bestehend, wurde im feuchten Zustande und in kleinen Portionen mit kohlensaurem Natron gekocht, heiss filtrirt, und aus dem Filtrate die Kieselsäure abgeschieden.

Ein anderer Theil der Kieselsäure, welcher in der Salzsäure gelöst blieb, wurde durch Eindampfen der Lösung abgeschieden. Das Gewicht der gesammten Kieselsäure betrug nach Abzug der Filterasche 0·7944 Grm., und dieses entspricht somit 43·648 Procent desselben.

Das Gewicht des in Salzsäure und in kohlensaurem Natron ungelöst gebliebenen Rückstandes betrug 0·1746 Grm., was 9·593 Procent desselben entspricht.

100 Theile dieses Minerals ergaben somit:

1·813	Procent	Wasser,
13·648	„	Eisenoxyd,
11·450	„	Thonerde,
0·099	„	Nickeloxydul,
4·338	„	Kalk,
14·751	„	Magnesia,
43·648	„	Kieselsäure,
9·593	„	ungelöst. Rückstand,
0·660	„	Verlust, Spuren von Kobalt, Phosphorsäure und Kali.

Wie schon erwähnt, ist der in Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand in chemischer Beziehung mit dem gelösten Bestandtheile durchaus identisch. Die Zahlen, welche die Mengen der einzelnen Bestandtheile angeben, sind daher auf 90·407 Gewichtstheile zu beziehen.

Für 100 Theile berechnet ist daher die Zusammensetzung des Rapilli folgende:

2·005	Procent	Wasser,
15·095	„	Eisenoxyd,
12·665	„	Thonerde,
0·109	„	Nickeloxydul,
4·799	„	Kalk,
16·316	„	Magnesia,
48·280	„	Kieselsäure,
0·731	„	Verlust, Spuren von Kobalt, Phosphorsäure und Kali.
100·000		

Betrachtet man den Kalk und das Eisenoxyd als vicariirende Bestandtheile der Magnesia, beziehungsweise der Thonerde, so ergibt sich, dass die chemische Zusammensetzung dieses vulcanischen Productes durch die Formel

$$5\,(MgO, CaO\ldots),\ 2\,(Al_2O_3, Fe_2O_3\ldots),\ 8\,SiO_2$$

ausgedrückt werden kann, wenn es überhaupt erlaubt ist, eine Formel für dasselbe aufzustellen.

Die Rapilli enthalten nämlich, wenn vom Wasser, dem Nickeloxydul, dem Verlust u. s. w. abgesehen wird, in 100 Theilen:

Thonerde	13·036	Procent,
Eisenoxyd	15·538	„
Kalk	4·939	„
Magnesia	16·794	„
Kieselsäure	49·693	„

aus der Formel berechnet, wäre die percentische Zusammensetzung der Rapilli folgende:

Thonerde	13·036	Procent,
Eisenoxyd	13·742	„ [1])
Kalk	4·939	„
Magnesia	17·116	„
Kieselsäure . . .	49·876	„
	98·709	

Ein Vergleich mit den bis jetzt untersuchten Silicaten zeigt, dass keines derselben eine chemische Zusammensetzung besitzt, wie die Rapilli.

Der auffallendste Bestandtheil derselben ist jedenfalls das Nickeloxydul. Da der Olivin zuweilen nickelhältig ist und in Basalten und Laven vorkommt [2]), so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass der Gehalt an Nickel durch die Gegenwart des Olivins erklärt werden müsse. Dieser müsste jedoch jedenfalls im verwitterten Zustande in dem Minerale angenommen werden, da die Existenz desselben als solchen sich darin nicht nachweisen lässt.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes unter der Leitung des Herrn Professors Schrötter ausgeführt, dem ich für seinen freundlichen Rath meinen verbindlichsten Dank hiermit ausspreche.

[1]) Weil die Menge des Eisenoxydes nur aus der Differenz berechnet werden konnte, so dürfte diese etwas grössere Abweichung hinsichtlich dieses Bestandtheiles nur eine scheinbare sein.

[2]) Stromeyer fand in dem Olivin aus dem Basalt des Vogelsbergers 0·32, und in dem Olivin der Somma 0·37 Procent Nickeloxydul.